

jp04189880/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1992-189880 JAPIO
TITLE: RESIN COMPOSITION FOR COATING
INVENTOR: UNOKI MASAO; YOKOZUKA TOSHISUKE
PATENT ASSIGNEE(S): ASAHI GLASS CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
JP 04189880	A	19920708	Heisei	C09D127-12

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1990-315770 19901122
ORIGINAL: JP02315770 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1990-315770 19901122
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1992

Nov. 22, 1990

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C09D127-12
SECONDARY: C08F034-02; C08L027-12; C09D129-10

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the subject composition containing a polymer having
a

specific fluorine-containing aliphatic ring structure and a solvent for
dissolving the polymer as essential constituents and giving a coating

film

having excellent adhesivity to the surface of a substrate such as metal.

CONSTITUTION: The objective composition contains an essential component
produced by dissolving (A) a polymer having a fluorine-containing
aliphatic ring structure having an acid value of ≥ 0.01 m-mol introduced

by

carboxylic acid group (or) sulfonic acid group per 1g of the polymer in

(B)

a solvent such as perfluorobenzene or trichlorotrifluoroethane. The
component A is preferably a polymer having the ring structure on the

main

chain.

COPYRIGHT: (C) 1992, JPO&Japio

my structure of
main chain - my have others

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-189880

⑬ Int. Cl.⁸

C 09 D 127/12
C 08 F 34/02
C 08 L 27/12
C 09 D 129/10

識別記号

PFG
MNW
LGH
PFP

庁内整理番号

9166-4 J
7242-4 J
9166-4 J
6904-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)7月8日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 コーティング用樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-315770

⑰ 出 願 平2(1990)11月22日

⑱ 発 明 者 鶴 木 正 夫 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰本町1319-1
⑲ 発 明 者 横 塚 俊 亮 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

コーティング用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 1グラム当たり0.01ミリモル以上の酸価を有する含フッ素脂肪族環構造を有するポリマー及び該ポリマーを溶解する溶剤を必須構成成分とすることを特徴とするコーティング用樹脂組成物。

2. 酸価が、カルボン酸基またはスルホン酸基によって与えられる請求項1に記載のコーティング用樹脂組成物。

3. 含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが主鎖に環構造を有するポリマーである請求項1に記載のコーティング用樹脂組成物。

4. 含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが環化重合によって得られる主鎖に環構造を有するポリマーである請求項1に記載のコーティング用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーを必須構成成分とするコーティング用樹脂組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーは、特開昭63-238111号、238115号及び米国特許第4754009号に記載されているように、特定の溶媒に可溶でコーティング可能であり、しかも結晶性が低いために透明性の高い塗膜を与えることが知られている。さらにはこれらのポリマーから得られる塗膜は、フッ素樹脂としての特徴である、低屈折率、低誘電率、低吸水性、耐薬品性といった特徴を有しているために、これら特殊物性を要求される各種保護膜に適している。

しかし、これらの特許に記載されているポリマーは、各種基材への接着性が悪く、コーティングによって得られた塗膜が、容易に剝離してしまうという問題があった。

各種基材に応じたプライマーを用いる、または

プラズマ、オゾン等による基材処理を行うことにより、接着性を向上させることも可能であるが、処理が煩雑であり、またこの場合も接着性は必ずしも十分なものではなかった。

また、ガラス、石英等の基材に対する接着性を上げるために、シラノール基を側鎖に導入することも試みられているが、導入の反応が煩雑であり、また未反応のシラン系化合物が残留して、該フッ素樹脂の特徴である、透明性、耐水性といった性質を損なうという問題があった。

〔発明の解決しようとする課題〕

本発明は、前述のような含フッ素脂肪族環構造を有するポリマー及び該ポリマーを溶解する溶剤を主成分とするコーティング組成物に認められる欠点を解消し、基材密着性に優れた塗膜を与える含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーを主成分とするコーティング用樹脂組成物を新規に提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

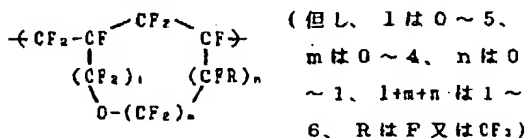
本発明者は、上記問題点の認識に基づいて、鋭

意検討を重ねた結果、特定の酸価を有する含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが高い基材密着性を有するコーティング膜を与える材料として極めて有利であることを新規に見いだすに至った。

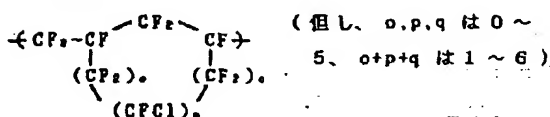
かくして本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、1グラム当たり0.01ミリモル以上の酸価を有する含フッ素脂肪族環構造を有するポリマー及び該ポリマーを溶解する溶剤を必須構成成分とすることを特徴とするコーティング用樹脂組成物を新規に提供するものである。

本発明において、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーとしては、従来より公知ないし周知のものを含めて広範囲にわたって例示され得る。而して、本発明に於いては、主鎖に上記特定の環構造を有する含フッ素ポリマーが好適に採用される。

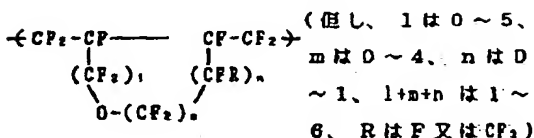
例えば一般式



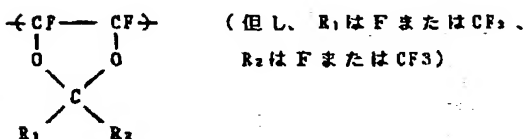
一般式



一般式

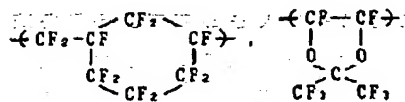
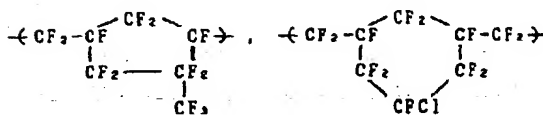
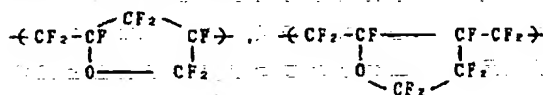


一般式



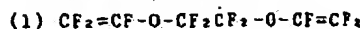
のごとき環構造を有するものが挙げられる。これらの内、次のごとき環構造を有するポリマーが代

表的である。但し、本発明の内容はこれらのみに限定されるものではない。

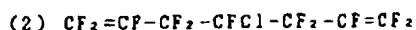
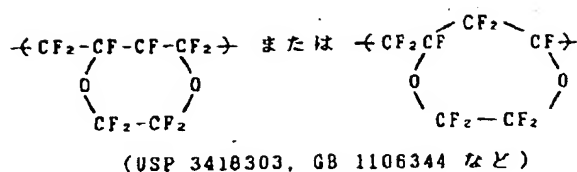


これら重合体の製造法を示すと、次の2通りである。但し、これら製造法に限定されるものではない。

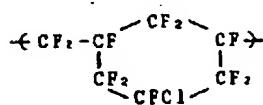
1. 環化重合によるもの



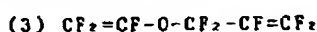
↓ ラジカル重合



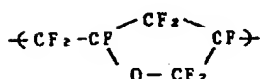
↓ ラジカル重合



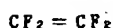
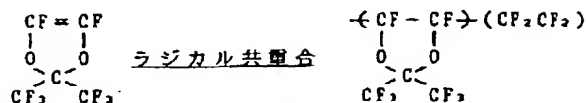
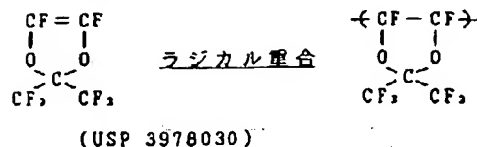
(USP 3202643 など)



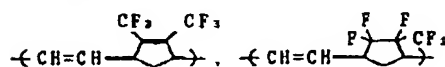
↓ ラジカル重合



2. 環状モノマーを使用するもの



上記では、パーフルオロ脂肪族環構造を有するポリマーを例示したが、本発明に於いては、上記例示のフッ素原子の一部が他の水素原子や有機基で置換されたもの、あるいはメタセシス重合で得られる



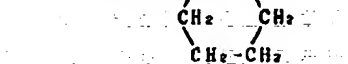
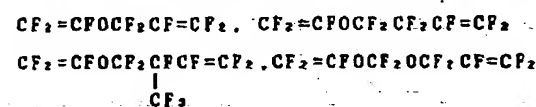
のごとき環構造を有するものも挙げられる。

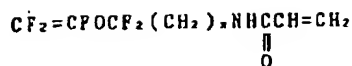
而して、本発明における特定の環構造を有するポリマーは、上記のごとき環化重合により円滑かつ有利に得られるが、特に、分子内に重合性の異なる二つの重合性基を有し且つこれらの二つの重合性基を連結する連結鎖の直鎖部分の原子数が2～7個であるモノマーを用いることにより、超高压条件や大希釈条件を採用しなくても、ゲル化の副生を抑えて円滑有利に環化重合を進行せしめ得るものである。

上記のごとき環化重合に好適なモノマーとしては、まず第一に、重合性の異なる炭素-炭素多重結合を二つ有することが望ましい。通常は炭素-炭素二重結合が採用される。例えば、左右対称構造でない二つの多重結合を有する含フッ素単量体、ビニル基とアリル基、ビニルエーテル基とビニル基、含フッ素多重結合と炭化水素多重結合、パーフルオロ多重結合と部分フッ素化多重結合のごときが挙げられる。第二に、これら二つの炭素-炭素多重結合を連結する連結鎖の直鎖部分の原子数

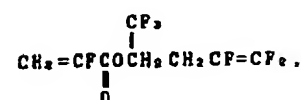
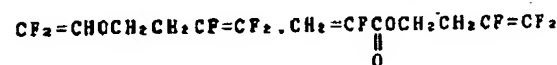
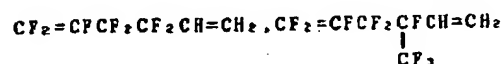
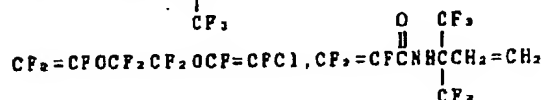
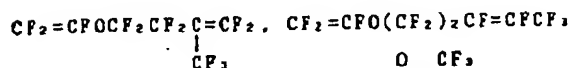
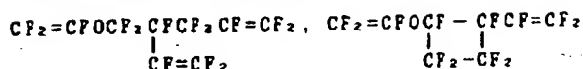
が2～7であることが望ましい。連結鎖の直鎖部分の原子数が0～1の場合には環化重合が生じ難く、また8以上の場合にも同様である。通常好ましくは、この原子数が2から5の場合である。又、連結鎖は直線状に限られず、側鎖構造あるいは環構造を有していてもよく、更に構成原子は炭素原子に限られず、O、S、Nのごときヘテロ原子を含んでいても良い。第三に、フッ素含有率が10重量%以上のものが望ましい。フッ素含有率が余りに少ない場合には、フッ素原子の有する特性が発揮され難くなる。当然の事であるが、パーフルオロ単量体が好適に採用される。

上記の特定の含フッ素単量体の具体例としては、





(但し、 x は0～3の整数)



等が例示され得る。

本発明に於いては、 $\text{CF}_2=\text{CFD}$ -なるビニルエーテ

ル基を一つ有するものが重合反応性、環化重合性、ゲル化抑制等の点で好ましく採用され、特に、パーフルオロアリルビニルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$) およびパーフルオロブテニルビニルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$) が好適な例として挙げられる。

上記のごとき単量体成分は単独で、または二種以上で採用され得ると共に、さらにはこれらの成分の本質を損なわない程度に他の共重合成分と併用して共重合しても何ら差し支えない。

共重合せしめる他の単量体としては、ラジカル重合性を有するモノマーであれば特に限定されず、含フッ素系、炭化水素系その他が広範囲にわたって例示され得る。当然の事であるが、これら他の単量体は一種単独で前記特定の環構造を導入し得るモノマーとラジカル共重合せしめても良く、あるいは適宜の2種類以上併用して上記共重合反応を行わせても良い。本発明に於いては、通常は他の単量体としてフルオロオレフィン、フルオロビニルエーテルなどの含フッ素モノマーを選定す

ることが望ましい。例えば、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、などは好適な具体例であり、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレンなども例示される。

共重合体組成としては、本発明で目的とする特定含フッ素脂脂肪族環構造の特性を生かすために、環状構造の組成が20%以上であることが好ましく、更に好ましくは40%以上であることが望ましい。

本発明に於いて、含フッ素ポリマーは、必要ならば何らかの方法でポリマーを架橋しても良い。架橋方法としては、通常行われている方法などを適宜用いることができる。例えば、架橋部位を持つ単量体を共重合させて架橋せしめたり、架橋剤を添加して架橋せしめたり、あるいは放射線などを用いて架橋せしめることができる。

上記ポリマーに所定の酸価を含有させる方法としては、分子内にカルボン酸基、スルホン酸基等またはこれらの前駆体基を有する開始剤または連鎖移動剤等の存在下で重合を行うことによりポリ

マーの末端にを導入する方法、酸素存在下で高温処理によりポリマーの側鎖を酸化分解させ次いでこれを水処理することによって酸基を導入する方法、アクリル酸、メタクリル酸及びこれらの誘導体、メチルパーフルオロ（5-オキサ-6-ヘプテノエート）、パーフルオロ（3, 5-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルフォニル）フルオリド等のカルボン酸、スルホン酸またはこれらの誘導体等を有するモノマーを共重合させ、必要に応じてこれに加水分解等の処理を加えることによって酸基を導入する方法、または各種方法によりポリマー中にアミノ基、エポキシ基、その他官能基を導入し、これにこれら官能基と反応性を有する部位を及び酸基を有する物質を反応させて酸基を導入する方法、等が例示可能である。

上記ポリマーが含有する酸価は、ポリマー 1 グラム当り 0.01 ミリモル以上であることが必要である。これ以下では本発明で改善しようとする基材との充分な密着性が得られない。

上記ポリマーの分子量は、重合時のモノマー濃

度を小さくする、開始剤の濃度を大きくする、連鎖移動剤を加える等の方法により適宜好ましい範囲に調節することができる。

また、本発明に於ける含フッ素樹脂組成物には、実用性を向上させるために、酸化防止剤、紫外線安定剤などの各種添加剤を添加することも可能である。

本発明の組成物に於て、特定の含フッ素樹脂を溶解する溶媒としては、上記ポリマーを溶解するものであれば限定はないが、パーフルオロベンゼン、“アフルード”(商品名:旭硝子社製のフッ素系溶剤)、“フロリナート”(商品名:3M社製のフッ素系液体)、トリクロロトリフルオロエタン等が好適である。当然の事ながら、適宜の2種類以上を併用して溶媒として用いることができる。特に混合溶媒の場合、炭化水素、アルコール、その他の有機溶媒も併用できる。溶液濃度は0.01wt%~50wt%で、好ましくは0.1wt%~20wt%である。

本発明の組成物を用いてコーティングを行うには、刷毛塗り、ドクターブレード、バーコーター

を用いた塗布、スプレーコート、スピンコートと通常のあらゆる塗布方法が採用可能である。特に平滑性を必要とする際には、スピンコートを用いることが好ましい。

[実施例]

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。

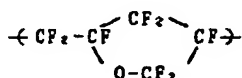
合成例1

パーフルオロアリルビニルエーテルの35g、トリクロロトリフルオロエタン(以下、R113と略記する)の5g、イオン交換水の150g、メタノールの20g及び重合開始剤として(C₂F₅COO)₂の35mgを、内容積200mlの耐圧ガラス製オートクレーブに入れた。

系内を3回窒素で置換した後、26°Cで23時間懸濁重合を行った。その結果、重合体Aを28g得た。

この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、モノマーに存在した二重結合に起因する1660cm⁻¹、1840cm⁻¹付近の吸収は観測されなかった。

また、この重合体をパーフルオロベンゼンに溶解し¹⁹FのNMRスペクトルを測定したところ以下の繰り返し構造を示すスペクトルが得られた。



この重合体の固有粘度[η]は、“フロリナート”FC-75(商品名:3M社製のパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)を主成分とする液体、以下FC-75と略記する)、中30°Cで0.30であった。重合体のガラス転移点は89°Cであり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また10%熱分解温度は462°Cであった。

合成例2

パーフルオロブチニルビニルエーテルの35g、R113の5g、イオン交換水の150g、メタノールの20g及び重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネートの90mgを、内容積200mlの耐

圧ガラス製オートクレーブに入れた。

系内を3回窒素で置換した後、40°Cで23時間懸濁重合を行った。その結果、重合体Bを28g得た。

この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、モノマーに存在した二重結合に起因する1660cm⁻¹、1840cm⁻¹付近の吸収はなかった。さらに、¹⁹FのNMRスペクトルを測定したところ合成例1と同様、環構造に相当するスペクトルが得られた。

この重合体の固有粘度[η]は、FC-75中30°Cで0.32であった。重合体のガラス転移点は110°Cであり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また10%熱分解温度は465°Cであった。吸水率は0.01%以下、室温での誘電率は2.2(60Hz~1MHz)、体積抵抗は10¹⁷以上であった。

合成例3~4

合成例1から2で得られた含フッ素重合体を、空气中250°Cで8時間熱処理後、水中に浸漬して、酸価を有する含フッ素重合体C、Dを得た。IR、NMRスペクトルより求めた酸含有量を第

1表に示す。

合成例5

パーフルオロアリルビニルエーテルの27g、メチルパーフルオロ(5-オキサー6-ヘプテノエート)の3g、及び重合開始剤として $(C_2F_5COO)_2$ の35mgを、内容積200mlの耐圧オートクレーブに入れた。系内を3回窒素で置換した後、40°Cで23時間懸濁重合を行った。その結果、重合体Eを11g得た。IR、NMRスペクトルより求めた酸含有量を第1表に示す。

合成例6

パーフルオロブテニルビニルエーテルの44g、メチルパーフルオロ(5-オキサー8-ヘプテノエート)の3g、及び重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネートの80mgを、内容積200mlの耐圧オートクレーブに入れた。系内を3回窒素で置換した後、40°Cで24時間重合を行った。その結果、重合体Gを21g得た。

合成例8

次いでこれらを用いて各種基材板上に2000rpmでスピンコートを行い、80から180°Cで1時間乾燥を行った。次いで、JIS K5400に準じて基板目を作製し、セロテープを貼った後にそれを引き剥して密着性の評価を行った。結果を第3表及び第4表に示す。表中のA~Eは、無傷で残存している基板目の数に対応しており、完全に残っているときにA、全てのマスに剥離がみられたときにEである。

比較例

合成例1から2及び5、6で得られた酸価を有しない重合体を用いて実施例と同様にして組成物6から9を調製し評価を行った。その結果を第3表及び第4表に示す。

合成例6及び7で得られた重合体E、Gを、水酸化ナトリウムを用いて加水分解し、それぞれ、重合体F、重合体Hを得た。IR、NMRスペクトルより求めた酸含有量を第1表に示す。

合成例9

パーフルオロアリルビニルエーテルの27g、パーフルオロ(3,5-ジオキサー4-メチル-7-オクテンスルフォニル)フルオリドの3g、及び重合開始剤として $(C_2F_5COO)_2$ の35mgを、内容積200mlの耐圧オートクレーブに入れた。系内を3回窒素で置換した後、40°Cで23時間重合を行った。その結果、重合体Jを12g得た。IR、NMRスペクトルより求めた酸含有量を第1表に示す。

実施例

合成例3から4および7、8で得られた重合体C、D、F、H、Jをフッ素系溶媒(3M社製フッロナートFC-43)に溶解し、第2表に示した組成物1から5を得た。

第1表

	重合体C	重合体D	重合体F	重合体H	重合体J
酸含有量(mmol/g)	0.012	0.013	0.23	0.11	0.09

第2表

組成物番号	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
重合体記号 (重量部)	C 7	D 7	F 7	H 7	J 7	A 7	B 7	F 7	H 7
溶媒(PC-43)	93	93	93	93	93	93	93	93	93

第3表 各種基材上での基板目試験結果(初期)

組成物番号	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
アクリル	B	B	B	B	B	D	D	D	D
ガラス	B	B	B	B	B	D	D	D	D
ステンレス	A	A	A	A	A	A	A	A	A
アルミ	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表中のA～Eは基板目テープ剥離後に完全に残ったマス目の数に対応し、
 100 の時 A
 80～99 の時 B
 50～79 の時 C
 1～49 の時 D
 0 の時 E
 と表示した。

第4表 各種基材上での基板目試験結果(煮沸2時間後)

組成物番号	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
アクリル	B	B	B	B	B	D	D	D	D
ガラス	C	D	C	C	C	E	E	E	E
ステンレス	A	A	A	A	A	B	B	B	B
アルミ	A	A	A	A	A	B	B	B	B

表中のA～Eは基板目テープ剥離後に完全に残ったマス目の数に対応し、
 100 の時 A
 80～99 の時 B
 50～79 の時 C
 1～49 の時 D
 0 の時 E
 と表示した。

【発明の効果】

本発明の組成物において、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーは、適当な酸価を有しているために、金属、プラスチック等各種基材表面に対し密着性の優れたコーティング膜を与えるという効果を有する。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮
代理人	安	西	篤
			一夫